

ESTUDO DE RETENÇÃO DE CO₂ EM MEIO AQUOSO PARA FOTOCONVERSÃO EM SISTEMA DESCONTÍNUO.

Lígia Valquíria Riberio Salomão (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Alexandro da Silva Alves (Coorientador), Marcos de Souza (Orientador). E-mail: msouza2@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá-PR.

Área de conhecimento: Engenharia Química/ Subárea: Desenvolvimento de Processos

Palavras-chave: Conversão de CO₂; Fotocatálise; Tecnologia Verde.

RESUMO

As emissões de dióxido de carbono (CO₂) são caracterizadas como problema ambiental global por consequência dos problemas causados tanto a nível de atmosfera quanto em relação a biota aquática. Por este motivo, a comunidade científica vem se mobilizando cada vez mais na busca de novas tecnologias. Sendo assim, esse trabalho tem como proposta otimizar a disponibilidade de CO₂ aquoso em solução de carbonato para fotoconversão. No módulo com um fotorreator de dois compartimentos foi realizado o estudo da capacidade de saturação do dióxido de carbono na solução suporte de Na₂CO₃ com controle em três diferentes vazões de alimentação. Nos ensaios, houve retenção de CO₂ livre com concentrações entre 0,233 - 23,588 mg.L⁻¹ na solução suporte e pH 9,70 - 11,01. Diante das condições iniciais envolvidas, a maior concentração de CO₂ obtida ainda está abaixo de alguns sistemas em batelada disponíveis nos estudos de bancada.

INTRODUÇÃO

A utilização de recursos energéticos sustentáveis vem sendo muito exigido para que possamos garantir o futuro das próximas gerações, mas a realidade que enfrentamos condiz com um verdadeiro descaso (BRITO *et al.*, 2022). Devido a demanda energética estar cada vez mais acelerada, vem sendo necessário implementar medidas para conter ou minimizar os produtos resultantes da queima de combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural, tendo o CO₂ como principal destaque nos setores energético e industrial, responsável pelo aumento de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera (SOUZA, 2019).

O desenvolvimento de novas tecnologias para captura e utilização de dióxido de carbono (CCU) surgem como alternativas para redução da concentração deste gás emitido para a atmosfera, sendo a sua conversão em combustíveis ou outros produtos químicos de maior valor agregado. Neste cenário, a fotoconversão tem se destacado por apresentar algumas vantagens para a síntese de uma gama de produtos, com proporções que variam de acordo com o material, pH, concentrações

de CO_2 solúvel, entre outros (Brito *et al.*, 2014; 2015). Com isso, destacamos a importância de otimizar a capacidade de retenção de CO_2 em soluções compostas por carbonatos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Manutenção preventiva e ajuste do módulo de operação

O módulo com o fotorreator de dois compartimentos, desenvolvido durante o projeto de PIBIC 2023-2024 nº915/2023 para processos descontínuos, **Figura 1**, foi usado na continuidade desta pesquisa. Por se tratar de uma proposta de módulo experimental, houve necessidade da realização de reparos como vedações, substituição de mangueiras e conexões, assim como adaptação de uma válvula de micro vazão.

Estudo da capacidade de retenção de CO_2 na solução suporte de Na_2CO_3

A presença de CO_2 livre na solução suporte de Na_2CO_3 foi quantificada durante a saturação sob diferentes vazões de alimentação. Para isso, alíquotas foram coletadas do módulo nos respectivos tempos: 0, 10, 20 e 30 min. Todas as alíquotas foram diluídas 10 vezes e submetidas a titulação potenciométrica usando a metodologia presente no *Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O fotorreator possui dois compartimentos, um para a alimentação do sistema e outro para reações fotocatalíticas, com diferentes volumes e recirculação de solução. Essa proposta de módulo, **Figura 1**, busca minimizar reações paralelas indesejadas, aumentar a disponibilidade de CO_2 disponível para conversão e contato com a superfície do fotocatalisador.

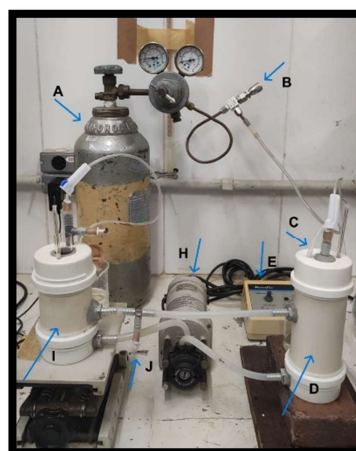
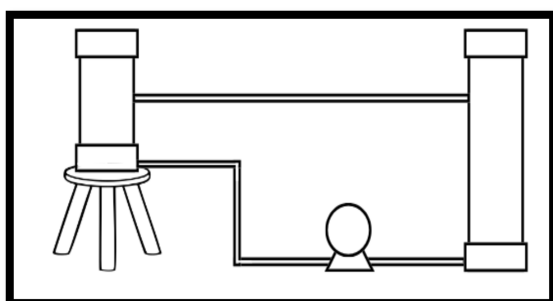


Figura 1: Demonstração do esquema e módulo de operação: A) cilindro de CO₂; B) válvula de micro vazão; C) entrada de CO₂; D) compartimento de alimentação; E) controlador de vazão da bomba; H) bomba peristáltica; I) compartimento para fotoconversão e J) ponto de coleta da amostra líquida.

Na **Tabela 1** pode ser observado que para a alimentação de CO₂ em solução de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃, com recirculação à 60 mL.min⁻¹, foram utilizadas três diferentes vazões, obtendo a maior concentração de CO₂ livre para 120 mL.min⁻¹ devido ao aumento da carga na alimentação. A concentração de 23,588 mg.L⁻¹ de CO₂ livre com 30 min de saturação ainda está muito inferior a resultados, obtidos sem qualquer indicação no controle de vazão para alimentação, presentes na literatura.

Tabela 1 – Concentração de CO₂ aquoso em 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃, a cada 10min de saturação, com recirculação à 60 mL.min⁻¹ e 23°C.

Tempo de Coleta (min)	Vazão de CO ₂ (mL.min ⁻¹)	CO ₂ livre (mg.L ⁻¹)	pH*
10	60	0,233	11,01
	90	0,365	10,97
	120	0,847	10,70
20	60	1,721	10,60
	90	2,545	10,83
	120	5,581	10,30
30	60	4,708	10,39
	90	12,741	10,52
	120	23,588	9,91

*pH das alíquotas diluídas para análise

O pH no reator, **Tabela 2**, tem forte influência sobre a fotoconversão do CO₂, isso por conta do equilíbrio das espécies químicas disponíveis em diferentes faixas de pH. Com a predefinição das condições de trabalho pode ser necessário um ajuste com uma solução concentrada de ácido ou base forte.

Tabela 2 – Concentração de CO₂ aquoso em 900mL de 0,1 mol.L⁻¹ de Na₂CO₃ com recirculação à 60 mL.min⁻¹ e 23°C.

Tempo de Coleta (min)	Vazão de CO ₂ (mL.min ⁻¹)	CO ₂ livre (mg)	pH _{reator}
30	60	4,237	10,08
	90	11,467	9,88
	120	21,229	9,70

Nas **Tabelas 1 e 2** pode ser observado que com o aumento da concentração de CO₂ houve uma redução no valor de pH devido sua capacidade de acidificar o meio, o que significa que quanto mais dióxido de carbono dissolvido, menor será o

pH final. Com isso, o estudo de solubilidade em diferentes vazões de recirculação no módulo, concentração da solução suporte e espécies de carbonatos, pode ajudar na compreensão das limitações do módulo para o aumento da concentração de dióxido de carbono livre, sendo tudo realizado com controle de vazão.

CONCLUSÕES

Com o aumento da vazão de alimentação de CO₂ houve maior concentração na solução suporte, correspondendo a 21,229 mg de CO₂ livre em 30 min de saturação e pH 9,70. Esse resultado ainda inferior quando comparado com outros ensaios de bancada presentes na literatura que não adotam o controle de vazão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço grandemente à UEM e a CNPq pelo apoio financeiro disponibilizado para a realização dessa pesquisa, bem como meu orientador e coorientador pelo apoio e motivação.

REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20ªed. Washington, DC: APHA, 1998.

BRITO, J. F. *et al.* Advances in photoelectroreduction of CO₂ to hydrocarbons fuels: Contributions of functional materials. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 55, p. 101810, 2022.

BRITO, J. *et al.* Evaluation of the Parameters Affecting the Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ to CH₃OH at Cu/Cu₂O Electrode. International **Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p.5961-5973, 2014.

BRITO, J. *et al.* Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu/Cu₂O films: Product distribution and pH effects. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 302–309, 2015.

SOUSA, M. **Redução Eletroquímica do Dióxido de Carbono**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química e Bioquímica) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2019.